

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83103046.5

(51) Int. Cl.³: **C 08 J 9/10****C 08 L 23/02**

//B29F3/08, (C08L23/02, 23/28, 67/06)

(22) Anmeldetag: 28.03.83

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.84 Patentblatt 84/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Molteni, Emanuele
Via F. Baracca 17
I-22044 Inverigo(IT)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyolefinschäumen.

(57) Die Vernetzung und Verschäumung kann ohne Schwierigkeiten durch dielektrisches Erhitzen vorgenommen werden indem man der zu verschäumenden und vernetzenden Polyolefinformmasse bis zu 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmischung, wenigstens einen α,β -ungesättigten Polyester hinzufügt.

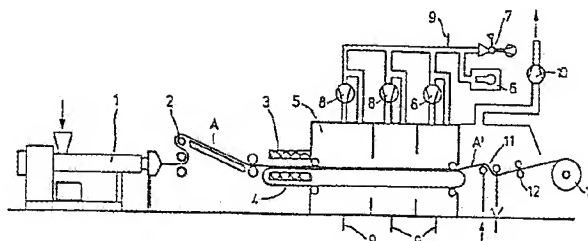


FIG. 1

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Str/Th-c

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinschäumen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinschäumen, indem man die Vernetzung und Verschäumen mit Hilfe von Mikrowellen durchführt.

- 5 Es ist bekannt, daß Polyolefinschäume nach diskontinuierlichen Methoden hergestellt werden können. Vorzugsweise werden die Schäume durch Mischung der Polyolefine mit einem Verschäumungsmittel, einem Vernetzungsmittel und geeigneten Zusatzstoffen auf einem Mischwalzwerk
10 oder in einem Extruder mit nachfolgender Formgebung, vorzugsweise zu Platten oder kontinuierlicher Bahnen, bei Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes, des Vernetzungs- und Verschäumungsmittels hergestellt. Die mittlere Verweilzeit in der Mischvorrichtung ist außerdem so bemessen, daß eine Vernetzung der zu verschäumen-
15 den Mischung in diesem Stadium im wesentlichen unterbleibt.

Anschließend erfolgen in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Weise, und zwar entweder durch Erwärmen des Materials nur durch Heißluft oder durch Einwirkung von hochenergetischen Strahlen oder auch von beiden gleichzeitig, zuerst nur die Vernetzung mit einer Erhöhung
5 der Schmelzviskosität des Polyolefins, und dann bei weiteren Temperaturerhöhung mit Hilfe von Heißluft unter Zersetzung des Verschäumungsmittels die Vernetzung und Verschäumung der Polymermasse.

- 10 Je nach der Menge des Verschäumungsmittels und je nach dem Vernetzungsgrad entstehen Schäume mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, vorzugsweise von 20 bis 200 kg/m³.

Besonders bevorzugt werden Verfahren zur Herstellung fortlaufender Schaumstoffbahnen angewendet, wie sie
15 beispielsweise in der DE-AS 16 94 130 beschrieben sind, nach denen eine Erhitzung in einem Heißluftofen erfolgt, während die fortlaufende vernetzende und verschäumende Polyolefinbahn auf einem endlosen Transportband unterstützt wird.

- 20 Da Polyolefine schlechte Wärmeleiter sind, können nach den bekannten Verfahren nur Schäume bis zu einer relativ geringen Dicke hergestellt werden, da für den Verfahrensablauf eine rasche Erwärmung der kompletten Polyolefinbahn bei der Vernetzung und Verschäumung notwendig ist
25 und die Zufuhr zu großen Wärmemengen zur Oberflächenverbrennung der Polyolefinbahn führen kann. Außerdem

treten bei der Wärmeübertragung durch die Luft erhebliche Energieverluste auf.

Man war daher schon bestrebt, das Aufheizen mit Heißluft zu vermeiden und das Vernetzen und Verschäumen durch dielektrisches Erwärmen, insbesondere mit Hilfe von Mikro-
5 wellen, vorzugsweise mit einer Frequenz von 300 und 3000 MHz, zu erzielen.

Da Polyolefine nicht ausreichend dielektrisch erwärmbar sind, wurden bei der Herstellung von vernetzten Poly-
10 olefinschäumen mit Hilfe von Mikrowellen modifizierte Peroxide und Verschäumungsmittel eingesetzt, die durch Mikrowellen genügend angeregt, d.h. erwärmt werden können, um die gewünschte Vernetzung und Verschäumung zu bewirken. Ein solches Verfahren hat u.a. den großen
15 Nachteil, daß es nicht mit den üblichen Additiven durchgeführt werden kann und die Bereitstellung spezifisch modifizierten Vernetzungs- und Verschäumungsmittel erfordert.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Schwierigkeiten vermieden werden können, indem man der zu verschäumenden und vernetzenden Polyolefinformmasse bis zu
20 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, wenigstens einen α, β -ungesättigten Polyester hinzufügt.

Gegenstand der Erfindung sind daher Verfahren zur Herstellung von Polyolefinschäumen, indem man die Poly-
25

- olefine mit üblichen bekannten Verschäumungs- und Vernetzungsmittel mischt und ohne Vernetzung und Verschäumung verformt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß man in die Ausgangsmischung bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 - 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Ausgangsmischung eines α, β -ungesättigten Polyesters einmischt, vorzugsweise zu einer Platte oder fortlaufenden Bahn verformt, den Formkörper gegebenenfalls mit Hilfe von Infrarotstrahlung auf eine Temperatur von höchstens 10°C unterhalb der Erreichungstemperatur des Polyolefins erhitzt und die Vernetzung und Verschäumung durch dielektrische Erwärmung, vorzugsweise mit Mikrowellen, auf Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur des Vernetzungs- und Verschäumungsmittels vornimmt.
- 15 Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Schäume so hergestellt, daß das Vermischen der Polyolefine mit den üblichen Verschäumungsmitteln, Vernetzungsmitteln, gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen sowie den erfindungsgemäß verwendeten Polyestern auf einem Mischwalzwerk oder
- 20 auf einem Extruder unter nachfolgender Herstellung der Formkörper, z.B. Platten oder kontinuierlicher Bahnen, bei Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes des Vernetzungs- und Verschäumungsmittels erfolgt. Die mittlere Verweilzeit in der Mischvorrichtung ist so bemessen,
- 25 daß eine Vernetzung der zu verschäumenden Mischung in diesem Stadium im wesentlichen unterbleibt. Die Formkörper können zwischengelagert werden oder noch im

- heißem Zustand der eigentlichen Vernetzung und Verschäumung zugeführt werden. Werden die Formkörper zwischengelagert, so empfiehlt es sich, vor der eigentlichen Vernetzung und Verschäumung diese mit IR-Strahlen aufzuwärmen. Anschließend wird die Platte oder fortlaufende Bahn mit Hilfe von Mikrowellen, die von einem handelsüblichen UHF-Wellen-Generator erzeugt werden, auf Temperaturen oberhalb des Zersetzungspunktes des Vernetzungsmittels, vorzugsweise auch oberhalb des Zersetzungspunktes des Verschäumungsmittels erhitzt. Dieses Erhitzen erfolgt bevorzugt in einer isolierten Kammer unter Unterstützung des zu verschäumenden Formkörpers mit Hilfe eines Endlosbandes, vorzugsweise einem durchlöcherten Band. Als diese Kammer wird besonders bevorzugt ein Heißluftofen verwendet, um die Vernetzungs- und Verschäumungstemperatur noch genauer und vor allem mit größter Gleichmäßigkeit über den gesamten zu verschäumen- den Formkörper regeln zu können, indem man die Mikrowellenwirkung mit der Heißluftwirkung koppelt.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt so durchgeführt wie es in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Darin bedeutet (1) den Extruder, in dem die Ausgangsmischung gemischt und zu einer fortlaufenden Bahn (A) extrudiert wird; anschließend wird die Polyolefinbahn mit Kalanderwalzen (2) geglättet und mit IR-Strahlen (3) vorgewärmt. Im Ofen (5) wird die Bahn auf ein Endlosband (4) gefördert und unterstützt und durch Mikrowellen, die im Generator (6) erzeugt werden und durch Heißluft die durch Methanbrenner (7) auf Temperatur gehalten wird, vernetzt und verschäumt. Der Ofen ist mit Rückstromventilatoren (8)

und Lufttemperaturreglern (9) ausgerüstet. Die vernetzte Polyolefinschaumbahn (A') wird mit Kühlwalzen (11) gekühlt, wobei mit dem Ventilator der Entlüftungshaube (10) Abgase entfernt werden. Nachdem die Schaumbahn mit den
5 Kalandervalzen (12) geglättet worden ist, wird sie auf der Wickelvorrichtung (13) aufgewickelt.

Als Polyolefine im Sinne der Erfindung können Polyethylen oder Polypropylen gegebenenfalls auch deren Gemische eingesetzt werden, vorzugsweise Polyethylen und
10 Niederdruck-Polyethylen der Dichte 0,94 bis 0.97 g/cm³ und/oder Hochdruckpolyethylen der Dichte 0,91 bis etwa 0,94 g/cm³, vorzugsweise Hochdruckpolyethylen. Unter der Bezeichnung Polyolefine werden aber auch Polyolefincopolymere verstanden, vorzugsweise solche, zu
15 deren Herstellung Monomergemische mit überwiegendem Anteil an Polyolefinen verwendet werden.

Solche Copolymere sind z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Butylen-Copolymere, Copolymerisate aus Ethylen und Acrylsäureestern oder deren Derivaten, Copolymere
20 aus Ethylen und Methacrylsäure oder deren Derivaten. Auch Mischungen der obengenannten Polyolefine mit Kautschuken und/oder Kunststoffen können gemäß der Erfindung zu Schaumstoffen verarbeitet werden. Darunter werden z.B. Mischungen verstanden, die zu 50 Gew.-% und mehr
25 als Polyolefinen bestehen. Mit Polyolefinden mischbare Kautschuke sind z.B. Naturkautschuk, Ethylen-Propylen-

Kautschuk, Butylkautschuk, Polyisobutylen, ABS-Kautschuk, Polybutadien, Polybuten und Polyisopren. Mit Polyolefinen mischbare Kunststoffe sind z.B. Polystyrol, chloriertes Polyethylen oder sulfochloriertes Polyethylen.

- 5 Als Vernetzungsmittel werden in den erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise bekannte, übliche organische Peroxide verwendet, die bereits zu Vernetzung von Polyolefin-schäumen durch konventioneller Erwärmung, d.h. ohne dielektrische Erwärmung eingesetzt worden sind. Besonders
10 bevorzugt sind dies Dicumylperoxid, 2,5-di-(tert.-butylperoxy)-hexan, tert.-Butylhydroperoxid, Cumyl-tert.-butylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, vorzugsweise wird Dicumylperoxid verwendet. Die Peroxide werden in Mengen von 0,3 bis 1,5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Aus-
15 gangsmischung.

Als Schäummittel werden die bekannten in der Hitze gasabspaltendes Mittel verwendet, deren Zersetzungstemperatur gleich oder höher liegt als diejenige des verwendeten organischen Peroxid.

- 20 Die üblichen, für die Polyolefinschaumerzeugung verwendenden Verschäumungsmittel, die nicht modifiziert wurden, um dielektrisch erwärmbar zu sein, sind vorzugsweise Azodicarbonamid und/oder p,p'-Oxi-bis-benzol-sulfonyl-hydrazid und/oder Dinitrosopentamethylentetramin.

- 25 Bevorzugtes Schäummittel ist Azodicarbonamid mit einem Zersetzungspunkt bzw. Zersetzungsbereich ab 190°C. Die

angewendete Menge an Schäummittel richtet sich nach der angestrebten Dichte des herzustellenden Schaumstoffs und liegt im allgemeinen zwischen 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise bei 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-
5 Mischung.

Als Modifikatoren, die die Erwärmung mit Mikrowellen ermöglichen, kommen α, β -ungesättigte Polyester in Frage.

Bevorzugte α, β -ungesättigte Polyester sind die bekannten Polykondensationsprodukte aus mindestens einer α, β -einfach ungesättigten Dicarbonsäure mit 4 - 8 C-Atomen oder deren Derivate wie z.B. Anhydriden, gegebenenfalls in Abmischung mit bis zu 200 Mol-%, bezogen auf die ungesättigten Dicarbonsäure, wenigstens einer gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen
10 Dicarbonsäure mit 8 - 10 C-Atomen oder deren Derivate mit mindestens einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyhydroxyverbindung, insbesondere Dihydroxyverbindung mit 2 - 8 C-Atomen, vorzugsweise sind es Polyester, wie sie bei J. Björkstén et al., "Polyesters and their Applications", Reinhold Publishing Corp.,
15 New York 1956, beschrieben sind.
20

Beispiele für bevorzugt zu verwendende ungesättigte Dicarbonsäuren oder ihre Derivate sind Maleinsäure oder

Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure. Verwendet werden können z.B. jedoch auch Mesaconsäure, Citraconsäure, Itaconsäure oder Chlormaleinsäure. Beispiele für die gegebenenfalls mitzuverwendenden aromatischen, gesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren oder
5 ihren Derivaten sind Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexa- oder Tetrahydrophthalsäure bzw. deren Anhydride, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure oder deren Anhydrid, Bernsteinsäure
10 bzw. Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäureester und -chloride, Adipinsäure, Sebacinsäure. Um schwerentflammbare Harze herzustellen, können auch halogenierte Dicarbonsäuren wie z.B. Hexachlorendomethylen-tetrahydrophthalsäure, Tetrachlorphthalsäure oder Tetrabromphthalsäure mitverwendet werden. Als zweiwertige Alkohole
15 können vorzugsweise aliphatische Alkohole mit C_2-C_{20} Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6, 2,2-Bis-(4-hydroxy-
20 cyclohexyl)-propan, Perhydrobisphenol als Phenol vorzugsweise Bisoxalkyliertes Bisphenol A, und andere eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet werden Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Diethylenglykol und Dipropylenglykol.

Weitere Modifikationen sind möglich durch Einbau ein-,
25 drei- und vierwertiger Alkohole mit 1 - 6 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Allylalkohol, Benzylalkohol, Cyclohexanol und Tetrahydrofurfurylalkohol, Trimethylpropan, Glycerin und Pentaerythrit, von Mono-, Di- und

Triallylethern und Benzylethern drei- und mehrwertiger Alkohole mit 3 - 6 C-Atomen gemäß der DE-AS 1 024 654, z.B. Trimethylolpropandiallylether, sowie durch Einbau von Monocarbonsäuren wie Benzoesäure oder Acrylsäure.

- 5 Die Säurezahlen der Polyester liegen vorzugsweise zwischen 10 und 100, vorzugsweise zwischen 20 und 70, die OH-Zahlen zwischen 10 und 150, vorzugsweise zwischen 20 und 100, und die als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewichte \bar{M}_n zwischen ca. 500 und 5000, vorzugsweise zwischen ca. 1000 und 3000 (dampfdruckosmometrisch
10 gemessen in Dioxan und Aceton).

- Als mit den ungesättigten Polyestern copolymerisierbare ungesättigte Monomere eignen sich in der Polyestertechnologie bebräuchliche ungesättigte Verbindungen, die
15 bevorzugt α -substituierte Vinyl- oder Vinyliden-
gruppen oder β -substituierte Allylgruppen tragen, bevorzugt Styrol; aber auch beispielsweise kernchlorierte und -alkylierte bzw. alkenylierte Styrole, wobei die Alkylgruppen 1-4 Kohlenstoffatome enthalten, können, z.B.
20 Vinyltoluol, Divinylbenzol, α -Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Chlorstyrole; Vinylester von Carbonsäuren mit 2-6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat, Vinylpyridin, Vinyl-
naphthalin, Vinylcyclohexan, Acrylsäure und Methacryl-
25 säure und/oder ihre Ester (vorzugsweise Vinyl-, Allyl- und Methallylester) mit 1-4 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, ihre Amide und Nitrile, Maleinsäure-

anhydrid, -halb- und -diester mit 1-4 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, -halb- und -diamide oder cyclische Imide wie Butylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylnitril, N-Methylmaleinimid oder N-Cyclohexylmaleinimid; Allylverbindungen wie Allylbenzol und Allylester wie Allylacetat, Phthalsäurediallylester, Isophthalsäurediallylester, Fumarsäurediallylester, Allylcarbonate, Diallylcarbonate, Triallylphosphat und Triallylcyanurat.

- 10 Überraschenderweise ermöglicht der Zusatz der ungesättigten Polyester bei der Herstellung chemisch vernetzter Polyolefinschäume, daß die Menge zu Peroxid erheblich reduziert werden kann.

15 Außer den wirtschaftlichen Vorteilen führt diese Reduzierung dazu, daß die teilweise übelriechenden Zersetzungsprodukte des vorzugsweise verwendeten Dicumylperoxids, wie Azetophenon, in weit geringeren Mengen anfallen.

20 Auch die üblichen Zusatzstoffe, die gewöhnlich zusammen mit Kunststoffen auf Polyolefinbasis verwendet werden, wie z.B. Lichtschutzmittel, Pigmente, Füllstoffe, flammhemmende Mittel, antistatische Mittel, Gleitmittel können dem zu vernetzenden und zu verschäumenden Gemisch vor der Verarbeitung zu einem Formkörper zugesetzt werden.

Die dielektrische Erwärmung vorzugsweise mit Mikrowellen mit einer Frequenz von 300-3000 MHz, vorzugsweise von 2000 - 3000 MHz, besonders bevorzugt 2450 kann mit einem handelsüblichen Generator durchgeführt werden.

- 5 Die erfindungsgemäß hergestellten Polyolefinschäume sind außerdem dielektrisch erwärmbar und erlauben so eine vorteilhafte Weiterverarbeitung nach den an sich bekannten Verfahren unter Ausnutzung des dielektrischen Erwärmens, z.B. Hochfrequenzschweißen, -Verformen, -Stanzen bei
- 10 Frequenzen von etwa 27 MHz. Dadurch können insbesondere temperaturempfindliche Materialien, wie textile Gewebe, mit dem Polyolefinschaum auf einfache Weise verschweißt werden.

Beispiel

Auf einem Extruder wird eine Mischung der folgenden Produkte in den angegebenen Gewichtsteilen zu einer Platte extrudiert:

- | | | | |
|---|-------------------------|------|------------|
| 5 | Hochdruckpolyethylen | 50 | Gew.-Teile |
| | chloriertes Polyethylen | 30 | Gew.-Teile |
| | ungesättigtes Polyester | 5 | Gew.-Teile |
| | Azodicarbonamid | 14,7 | Gew.-Teile |
| | Dicumylperoxid | 0,3 | Gew.-Teile |
- 10 Der handelsübliche, ungesättigte Polyester wurde durch Polykondensation von Maleinsäureanhydrid, Ethylen, Propylenglykol, Ethylenglykol und Benzylalkohol hergestellt.

Die Extrusionstemperatur liegt bei etwa 130°C, so daß weder Verschäumung noch Vernetzung eintritt.

- 15 Die so erhaltene Platte wird in einem Heißluftofen, wie es in Fig. 1 beschrieben, mit Hilfe von Mikrowellen mit einer Frequenz von 2450 MHz auf eine Temperatur von etwa 210°C erwärmt, wodurch eine gleichmäßige Vernetzung und Verschäumung der Polyolefinbahn erreicht
- 20 wird. Die Luft im Ofen wird auf etwa 200°C gehalten.

Die Schaumbahn wird durch Frischluft und Kontakt mit gekühlten Walzen abgekühlt. Der Schaum zeigt eine glatte Oberfläche und hat ein Raumgewicht von 35 kg/m³.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinschäumen,
indem man die Polyolefine mit üblichen für die
Polyolefinschaumerzeugung bekannten Verschäumungs-
5 und Vernetzungsmitteln mischt und weitgehend ohne
Vernetzung und Verschäumung vorzugsweise zu einer
Platte oder einer fortlaufenden Bahn verformt,
dadurch gekennzeichnet, daß man in die Ausgangs-
mischung bis zu 50 Gew.-% eines α, β ungesättigten
10 Polyesters einmischt, die Mischung formt, gegebenen-
falls durch IR-Strahlung aufwärmt, und durch di-
elektrisches Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der
Zersetzungstemperatur des Vernetzungs- und Ver-
schäumungsmittels vernetzt und verschäumt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das dielektrische Erhitzen mit Mikrowellen vor-
genommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Mikrowellen eine Frequenz von
20 300-3000 MHz haben.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet,
daß das dielektrische Erhitzen in einem Heißluftofen
vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekenn-
25 zeichnet, daß neben dem dielektrischen Erhitzen noch
Heißluft zur Wärmezufuhr verwendet wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß 3-20 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsmischung, eines ungesättigten Polyesters zugemischt wird.
- 5 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester bis zu 100 % ausgehärtet wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyester mit einer Säurezahl zwischen 10 und 100 und einer OH-Zahl zwischen 10 und 10 150 verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyester mit einer Säurezahl zwischen 20 und 70 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 100 verwendet wird.

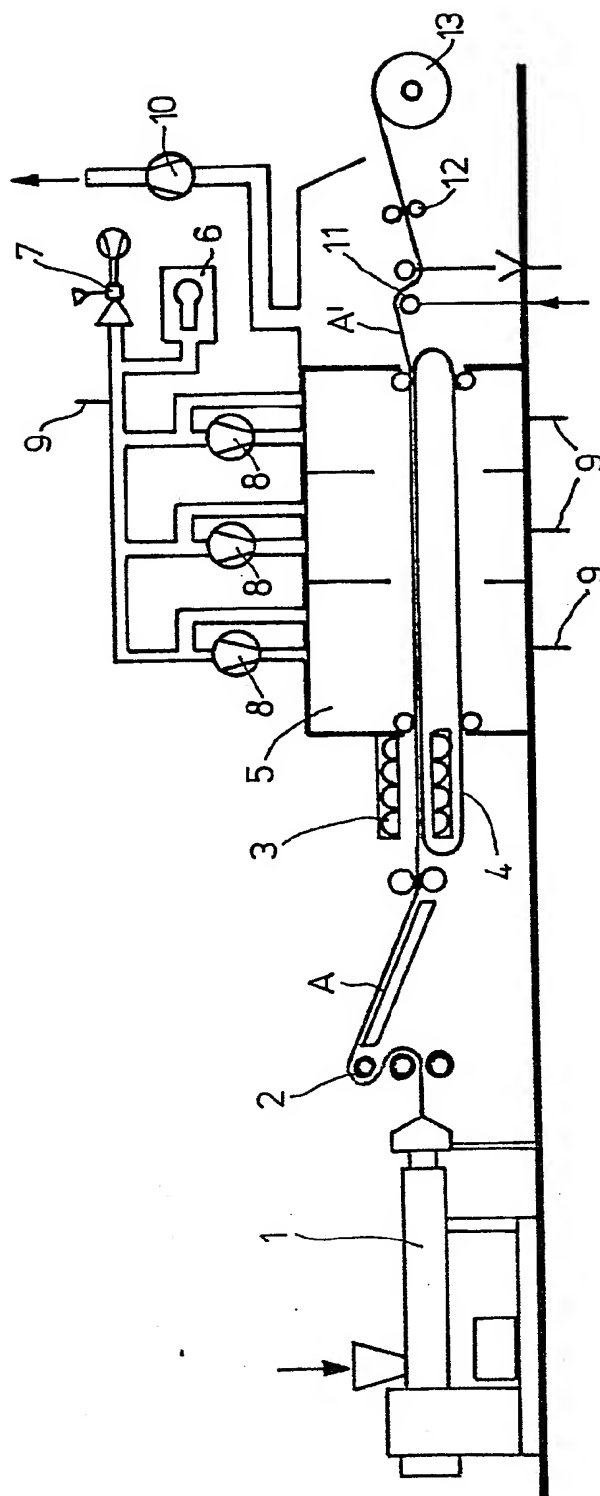


FIG. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0122944
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 3046

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 73, Nr. 16, 19. Oktober 1970, Seite 35, Nr. 78109u, Columbus, Ohio, US & JP - A - 70 11 427 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 24.04.1970	1	C 08 J 9/10 C 08 L 23/02 / B 29 F 3/08 (C 08 L 23/02 C 08 L 23/28 C 08 L 67/06)
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 6, 6. August 1979, Seite 35, Nr. 40360c, Columbus, Ohio, US & JP - A - 79 16 572 (HOECHST CHEMICAL K.K.; MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 07.02.1979	1,2	
A	--- DE-B-1 094 385 (E. VOGEL) * Insgesamt *	1	
D,A	--- DE-A-1 694 130 (FURUKAWA ELECTRIC CY.) * Ansprüche *	1,4,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
A	--- US-A-3 640 913 (P.A. CERRA) * Ansprüche 1,5-8; Beispiel 4 *	1	C 08 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-12-1983	Prüfer HALLEMEESCH A.D.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</div> <div>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</div> <div>A : technologischer Hintergrund</div> <div>O : nichtschriftliche Offenbarung</div> <div>P : Zwischenliteratur</div> <div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</div> <div>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</div> <div>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</div> <div>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			